

**FORMATION OF THIN FILM****Publication number:** JP60238304 (A)**Publication date:** 1985-11-27**Inventor(s):** SHINOHARA KOUICHI**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:**

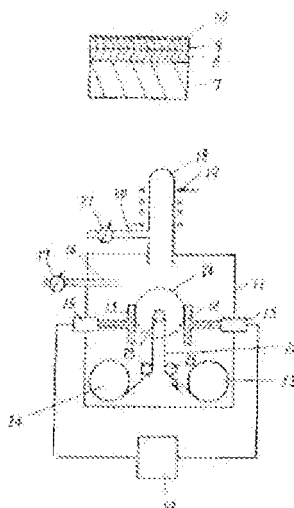
- international: C08F2/00; C08F2/52; C08F2/54; C08G85/00; C23C14/12; G11B5/84; G11B5/85; C08F2/00; C08F2/46; C08G85/00; C23C14/12; G11B5/84; G11B5/85; (IPC1-7): C08F2/52; C08G85/00; G11B5/85

- European:

**Application number:** JP19840093409 19840510**Priority number(s):** JP19840093409 19840510**Also published as:**☐ JP5018177 (B)☐ JP1810730 (C)**Abstract of JP 60238304 (A)**

**PURPOSE:** To produce a thin film useful as a protective film of magnetic recording medium, etc., continuously, at an extremely high speed, by forming a plasma-polymerized film in the state attained by mixing ionized gas generated by electrodeless discharge to the atmosphere of glow discharge generated by opposite electrodes.

**CONSTITUTION:** Ionized gas generated in the electrodeless discharge vessel 18 by the electrodeless discharge of at least a monomer gas is introduced into the space above the moving substrate 7, and mixed with the atmosphere of the glow discharge generated by a pair of oppositely placed electrodes 12 and 13 to form a plasma-polymerized film 10. **EFFECT:** The decomposition of the film can be suppressed by dividing the plasma into two parts, and consequently, the plasma-polymerized film can be produced at a speed  $\geq 10$  times higher than that of the conventional process.



.....  
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-238304

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)11月27日
C 08 F 2/52		7102-4J	
C 08 G 85/00		7342-4J	
// G 11 B 5/85		7314-5D	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成方法

⑯ 特 願 昭59-93409

⑰ 出 願 昭59(1984)5月10日

⑱ 発 明 者	篠 原 紘 一	門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成方法

2. 特許請求の範囲

移動する基板上に、少なくともモノマーガスの無極放電により生じた電離気体を導入し、対向電極のグロー放電と混合させた状態でプラズマ重合膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はプラズマ重合膜を連続的に形成する方法に関する。

従来例の構成とその問題点

有機化合物を使うグロー放電には、条件により重合膜の形成現象が伴ない。この現象の積極的な利用が高分子薄膜の一形成手段として位置づけられ、医学、工学分野に応用展開の検討が進んでいる。この技術は従来の重合法で得られない重合膜が得られることで注目されて研究が進められているが、その工業的利用の前提となる薄膜形成速度

の点で難点がある。

第1図は従来使用されている代表的な重合装置の例である。第1図で1は反応容器、2は高周波コイル、3は基板、4は基板保持板、5は真空ポンプ、6はモノマー導入管である。

この装置では、高周波無極放電を利用しており、放電電極に直接プラズマがふれないため、反応容器を例えば石英ガラスで構成すれば、重合膜に電極材料が混入する懸念がなくなるので、半導体工業などの分野を中心によく検討されている。

この方法は、モノマーの使用効率面で優れているが、膜形成速度は、例えば、60°Cのシリカ基板上にテトラエトキシシランの重合膜を形成する場合でも高々160Å/min程度しか得られず、磁気テープの保護膜などの工業規模での応用には、1桁膜形成速度を大きくすることが望まれている。

従来法では、高周波電力に応じて膜形成速度がある程度上昇するが、やがて分解も起るようになり、重合度が低下し好ましくないため、高速化に限界があった。

## 発明の目的

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、プラズマ重合による薄膜形成速度の高速化をはかることを目的とする。

## 発明の構成

本発明の薄膜形成方法は、無極放電により発生せしめた電離気体を対向電極のグロー放電に注入混合させた状態でプラズマ重合膜を形成することを特徴とし、膜形成速度を大きくできるものである。

## 実施例の説明

以下図面を参照しながら本発明を説明する。

第2図は本発明の方法を適用して得られる磁気記録媒体の一例の断面図である。第2図で7は高分子基板、8は軟磁性層、9は垂直磁化膜で10はプラズマ重合膜である。

以下の説明で保護膜の形成を行う基板をウエブと呼ぶ。

第3図はウエブ上に高速でプラズマ重合膜を形成するのに用いた薄膜形成装置である。

第3図に於て、11は真空容器、12、13は放電電極で14は放電電源、15は絶縁導入端子、16はガス導入ノズルA、17は可変リーク弁A、18は無極放電容器、19は高周波コイル、20はガス導入ノズルB、21は可変リーク弁B、22はウエブで23は送り出し軸、24は巻取り軸、25は回転ローラ、破線で示した26は、紙面に垂直な方向に配した排気孔である。

第3図に示したように対向電極間のグロー放電だけでプラズマ重合を行うのより、数倍から1.0倍の高速化が無極放電により発生させた電離気体を前記対向電極間グローに<sup>ミ</sup>きらすことで達成される理由は、単独では、投入電力を大きくすると分解が起るので高速化が頭打ちになるのに、2段にプラズマを分けて構成する形になるので、分解が起らないのでより高速化がはかれるものである。ノズルAとノズルBとで異なるモノマー或いは、ノズルBよりモノマーガス、ノズルAより酸素、窒素、アルゴンなどのガスを導入することで、更に混合モノマーの高速重合の他に、新しい構成元

素からなる重合膜を得ることもできる。又、無極放電に用いる高周波と、対向電極間の放電に用いる交流の周波数の選択により、共振現象に類似したことが起り、高速化を更に進めることができるなどの特徴もある。

以下更に具体的に本発明の一実施例について説明する。

無極放電の反応容器は石英ガラスで、直径20cm、長さ40cmで、外周の高周波コイルは10ターンで、ノズルの位置はコイルの上部とコイルの下部(第3図に示した例)に変化させた。

対向電極は、電極の大きさ25cm角で電極間距離は12cmとした。

真空容器は内容積は0.1<sup>ミ</sup>で、排気系は液体窒素トラップを用いた油拡散ポンプ系と、油回転ポンプ系を併用した。得られた重合膜形成速度を含め、表にまとめた。

(以下余白)

モノマーガス	真空容器条件		対向電極条件			重合膜形成速度 (Å/min)
	導入量 ( $\times 10^{-3}$ mol)	放電電圧 (kV)	導入ガス	導入量 ( $\times 10^{-3}$ mol)	放電電圧 (kV)	
フタジニトリル	0.07	1.2	CF <sub>4</sub>	0.03	0.9	1800
		1.2		0.02	0.7	2050
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	0.06	同上	エチレン	0.01	0.8	1950
ビスメチルエー	0.08	同上	シクロヘキサ	0.01	0.8	1800
トリオキサラン	0.05	同上	ナフタレン	0.04	0.9	1750
ピリジン	0.04	同上	炭素	0.01	0.7	1900
クロロエチレン	0.06	同上	なし	なし	0.8	2020
トリオキサラン	0.04	同上	トリオキサラン	0.04	0.7	1980
ピリジン	0.06	同上	なし	なし	0.8	2400
						2250
						1600
						1500
						135
						160
						170
						155

\*1 反応容器へのモノマーガス導入は高周波コイルの上部、下部は高周波コイルの下部からガス導入をした場合である。  
 表は試験は上部は反応容器のみ、下部は対向電極のみで動作させた時の値を示している。

表より明らかなように、本発明によれば、モノマーに依存する度合は小さく、殆んど1500 Å/min 以上の従来法の10倍以上の高速成膜が可能であることが理解できる。

本発明によれば、磁気記録媒体の保護膜として約100 Å形成したビリジンの重合膜は、従来法で得た約300 Åの膜と、ビデオテープレコーダのステルモードでの耐久性が同等であり、生産性は更に有利になることが確かめられている。

本発明は他の多くのモノマーについてもその効果が十分確かめられているものである。

#### 発明の効果

本発明は対向電極によるグロー放電中に、無極放電による電離気体を導入することで、プラズマ重合の膜形成速度を従来法の10倍以上に高速化できるものでその実用的効果は大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

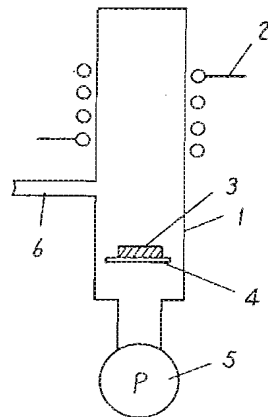
第1図は従来用いられたプラズマ重合装置で、第2図は本発明を用いてできる磁気記録媒体の拡大断面図、第3図は本発明の実施に利用できるプ

ラズマ重合装置の一例である。

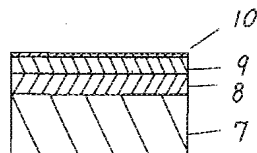
12, 13……対向電極、18……反応容器、  
19……高周波コイル。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

